

0317A716031 /

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-59888

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|---------------|--------|
| C 0 7 C 39/16 | | 9155-4H | C 0 7 C 39/16 | |
| B 0 1 J 31/08 | | | B 0 1 J 31/08 | X |
| C 0 7 C 37/20 | | 9155-4H | C 0 7 C 37/20 | |
| 37/68 | | 9155-4H | 37/68 | |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-154210

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月12日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 6 6 4 0 7 9

(32) 優先日 1996年6月13日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番

(72) 発明者 ゲイロード・マイケル・キッシンジャー
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン
ズビル、プレゼント・ビュー・ドライブ、
516番

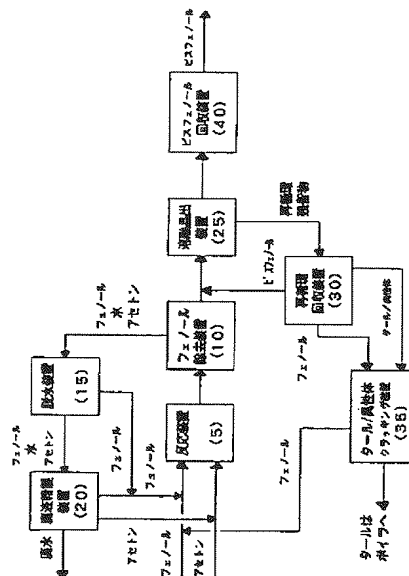
(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

(54) 【発明の名称】 ビスフェノール類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 現在知られている如何なる統合されたプロセスよりも簡単で、エネルギー消費も少なく、有機物質の放出も減少し、操業の複雑性も減少し、保全要件も削減された、高純度のビスフェノールをもたらす完全に統合されたビスフェノールプロセスの提供。

【解決手段】 イオン交換樹脂の存在下でのケトン化合物とフェノール化合物との縮合反応に基づくビスフェノールの調製及び回収のための統合されたプロセスが提供される。



(2)

特開平10-59888

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) イオン交換樹脂触媒の存在下においてフェノール化合物をケトン化合物と反応させてビスフェノールを生成し、(b) フェノール除去装置において工程(a)で生成されたビスフェノールから未反応のフェノールを分離し、(c) 脱水装置において前記分離したフェノールから水およびケトン抽出して乾燥したフェノールを得、この乾燥したフェノールを前記反応装置に戻し、(d) 廃液精製装置において工程(c)の抽出されたケトンから抽出された水を分離して、前記ケトン10を前記反応装置に戻しそして前記水を排水装置に移送し、(e) 溶融晶出装置において流下薄膜型動的晶出装置における分別溶融結晶によって前記フェノール除去装置で得られた前記ビスフェノールからフェノール、異性体類およびタールを分離し、(f) 前記溶融晶出装置から得られたビスフェノール、フェノール、タールおよび異性体類を含む再循環残留物を再循環回収装置に移送し、(g) 前記再循環回収装置からビスフェノールを回収し、この回収したビスフェノールを前記溶融晶出装置15に戻し、(h) 前記再循環回収装置からの残留するフェノール、タールおよび異性体類をタール/異性体回収装置に移送し、(i) 前記タール/異性体クラッキング装置からフェノールを回収して、フェノールを前記反応装置に戻しそしてタールを処分し、そして(j) 前記溶融晶出装置からビスフェノール回収装置において精製したビスフェノールを回収することを含む、ビスフェノール類の製造方法。

【請求項2】 精製されたビスフェノールの純度が約99.8%より高い請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応が過剰なフェノール化合物とケトン10化合物との反応である請求項1記載の方法。

【請求項4】 工程(a)におけるフェノール化合物とケトン化合物の反応が部分的なアセトン転化を利用する請求項1記載の方法。

【請求項5】 工程(b)で行われる蒸留が約410°Fの温度および約35mmHg絶対圧の大気圧より低い圧力で実施される請求項1記載の方法。

【請求項6】 工程(c)が約126°F乃至約202°Fの温度で液-液抽出によって行われる請求項1記載の方法。

【請求項7】 工程(a)のフェノール化合物とケトン化合物との反応が約175°F乃至約200°Fの温度で行われる請求項1記載の方法。

【請求項8】 溶融晶出装置からの再循環残留物を約4mmHgの圧力下において蒸留して約273°Fの温度で軽質留分を除去しそして約372°F乃至約390°Fの温度で中間留分を除去する請求項1記載の方法。

【請求項9】 工程(i)でのフェノールの回収を約310°F乃至約510°Fの温度で行う接触クラッキングによって実施する請求項1記載の方法

2

【請求項10】 (a) イオン交換樹脂触媒の存在下においてフェノール化合物をケトン化合物と反応させてビスフェノールを生成し、(b) フェノール除去装置において工程(a)で生成されたビスフェノールから未反応のフェノールを分離し、(c) 母液乾燥装置において前記分離したフェノールから水およびケトン抽出して乾燥したフェノールを得、この乾燥したフェノールを前記反応装置に戻し、(d) 廃液精製装置において工程(c)の抽出されたケトンから抽出された水を分離して、前記ケトン10を前記反応装置に戻しそして前記水を排水装置に移送し、(e) 溶融晶出装置において流下薄膜型動的晶出装置における分別溶融結晶によって前記フェノール除去装置で得られた前記ビスフェノールからフェノール、異性体類およびタールを分離し、(f) 前記溶融晶出装置から得られたビスフェノール、フェノール、タールおよび異性体類を含む再循環残留物を再循環回収装置に移送し、(g) 前記再循環回収装置からビスフェノールを回収し、この回収したビスフェノールを前記溶融晶出装置15に戻し、(h) 前記再循環回収装置からの残留するフェノール、タールおよび異性体類をタール/異性体回収装置に移送し、(i) 前記タール/異性体クラッキング装置からフェノールを回収して、フェノールを前記反応装置に戻しそしてタールを処分し、そして(j) 前記溶融晶出装置からビスフェノール回収装置において精製したビスフェノールを回収することから本質的になる、ビスフェノール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】発明の背景

本発明はビスフェノール類の製造方法に係わる。2価フェノール類は多くの商業的用途において意義のある成功を収めている。2価フェノール類はポリアリーレート、ポリアミド、エポキシ、ポリエーテルイミド、ポリスホンおよびポリカーボネートを含めた種々の重合体の商業的製造に有用である。従って、2価フェノール類の商業的な製造に重大な注意が注がれている。例えば、フェノールと特定のアルデヒドあるいはケトンとの酸で触媒された反応で、4,4'-2価フェノールが製造されることは周知である。特に、フェノールをアセトンと反応させると、ビスフェノールAまたはBPAとしても知られる2価フェノール2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが形成され、このBPAはポリカーボネート、ポリアリーレートおよびポリエステルカーボネート並びにエポキシの製造において特に有用である。このような重合体特にポリカーボネートを製造するためには、ビスフェノールAは例えば色で測定して特に純粋でなければならない。更に、2価フェノールはこの最終重合体の実質的な部分をなすので、そのプロセスは選択性、収率およびエネルギー使用に関して特に効率的でなければならない。

【0002】当該技術はビスフェノールAの調製に關す

3
 文獻にあふれている。多年にわたって、特許文獻に記載されしして商業的に使用されている特に有用な触媒の一つは塩化水素酸（HCl）であった。このような従来知られている方法では、ガラスでライニングされた容器にバッチ式／連続的にフェノール、アセトンおよび前の合成から再循環された副生物が装入されている。この混合物は連続的にHClガスの正圧下に維持され、HClの触媒作用によりBPAおよびその副生物が生成される。アセトンは本質的に完全に枯渇されるまで反応される。このフェノール／アセトン反応からの流出液は酸除去装置に送られる。この装置において、HCl、水および若干のフェノールが単に痕跡量に過ぎない未反応のアセトンと共に除去される。HClが除去されたら、縮合反応により生成された水、BPA並びに未反応のフェノールおよびアセトンを含んだ反応流の残部がフェノールストリッピング装置に送られ、そこでフェノールとアセトンが蒸留によって除去される。本発明の方法においては、HCl除去工程は排除され、その結果フェノール／アセトン反応装置からの流出液は直接フェノールストリッピング装置に送られる。蒸留装置からのBPA流出液を次いで別の装置に送って分別溶融結晶装置により精製*

(3) 特開平10-59888
 4
 *する。この方法は不純なBPAを流下薄膜型動的晶出装置における分別溶融結晶により精製することを含んでいる。精製されたBPAは融解したBPAを冷却された回転ドラムの上に固化することにより溶融晶出装置からプレートとして回収される。BPA、フェノール、タールおよび異性体類を含む溶融晶出装置からの再循環残留物は回収装置に送られて、フェノールおよびビスフェノールAがタールおよび異性体類から分離される。BPAは次いで溶融晶出装置供給物に戻され、一方フェノール、タールおよび異性体類はタール／異性体クラッキング装置に送られる。このタール／異性体クラッキング装置は反応装置／蒸留塔の組合せであり、水酸化ナトリウムあるいはスルホン酸のようなクラッキング触媒を使用して異性体類およびその他の不純物を分解する。タール／異性体クラッキング装置から回収されたフェノールは反応に戻されそしてこのクラッキング装置からの残留物またはタールは燃焼されるかあるいは燃料価値として販売される。
 【0003】記載した従来技術のHCl法を使用し不純物を再循環させて以下の表1の結果が得られた。

表1

| 反応供給物 | | 反応流出液 | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| 成分 | 範囲 (%) | 成分 | 範囲 (%) |
| H ₂ O | 0.2-0.4 | H ₂ O | 0.2-3.0 |
| アセトン | 7.0-8.0 | アセトン | 0.0-0.2 |
| フェノール | 81.0-88.0 | フェノール | 58.0-65.0 |
| p, p' - BPA | 3.0-8.0 | p, p' - BPA | 28.0-34.0 |
| o, p' - BPA | 0.5-1.0 | o, p' - BPA | 1.0-1.5 |
| ダイマー | 0.2-0.3 | ダイマー | 0.25-0.35 |
| BPA-X I | 0.2-0.3 | BPA-X I | 0.25-0.3 |
| クロマン | 0.2-0.4 | クロマン | 0.35-0.5 |
| スピロ | 0 | スピロ | 0 |
| BPA-X II | 0.1-0.2 | BPA-X II | 0.1-0.2 |
| 未知物質 | 0.04-0.5 | 未知物質 | 0.7-0.9 |
| HCl | ガスブランケット | HCl | 1.0-3.0 |

上記の方法は反応物質のBPAへの転化率が高いとはいえず、酸抵抗性の装置を必要とする。塩化水素酸は大いに腐食性でありそのため通常の金属製の反応装置および配管は頻繁に変えなければならない。ガラスでライニングした容器およびその他の特殊な装置がしばしば使用されているが、このような装置の使用は簡単に損傷されるために大変注意を必要とする。また、この酸の損失は大きくそのため連続して効果的に操業するためには酸を取り替える必要がある。加えて、この酸を中和するために苛性が必要となる結果、実質的な量の塩が廃棄される。更に、不利な点はHClを再生しそして水を除去するために装置が必要とされることである。
 【0004】イオン交換樹脂（IER）触媒を使用してBPAを製造する方法は米国特許第4,375,567号明細書に記載されている。この米国特許第4,375,567号明細書に記載されている方法は、流出液をBPA濃縮装置、晶出装置及び固体／液体分離装置に搬送してBPAを反応副生物および出発反応物質から分離し、反応副生物および出発反応物質をイオン交換触媒を含有する異性化帯域に再循環させて2,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジフェニルプロパンを2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンに変換し、2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンをビスフェノール供給タンクに再循環することからなっている。この方法は耐酸性の装置に対する必要性を排除しているが、精製プロセスに多くの装置の使用を必要としている。
 【0005】本発明は高純度のビスフェノールをもたらす完全に統合されたビスフェノールプロセスの発見に基

(4)

特開平10-59888

5

づいている。更に、本発明の方法は現在知られている如何なる統合されたプロセスよりも簡単である。本発明の方法はエネルギー消費も少なく、有機物質の放出も減少しており、操業の複雑性も減少しており、並びに保全要件も削減されている。

【0006】発明の要約

本発明によれば、(a) イオン交換樹脂触媒の存在下においてフェノール化合物をケトン化合物と反応させてビスフェノールを生成し、(b) フェノール除去装置において工程(a)で生成されたビスフェノールから未反応のフェノールを分離し、(c) 母液乾燥装置において前記分離したフェノールから水およびケトン抽出して乾燥したフェノールを得、この乾燥したフェノールを前記反応装置に戻し、(d) 廃液精製装置において工程

(c)の抽出されたケトンから抽出された水を分離して、前記ケトンを前記反応装置に戻しそして前記水を排水装置に移送し、(e) 溶融晶出装置において流下薄膜型動的晶出装置における分別溶融結晶によって前記フェノール除去装置で得られた前記ビスフェノールからフェノール、異性体類およびタールを分離し、(f) 前記溶融晶出装置から得られたビスフェノール、フェノール、タールおよび異性体類を含む再循環残留物を再循環回収装置に移送し、(g) 前記再循環回収装置からビスフェノールを回収し、この回収したビスフェノールを前記溶融晶出装置に戻し、(h) 前記再循環回収装置からの残留するフェノール、タールおよび異性体類をタール/異性体回収装置に移送し、(i) 前記タール/異性体クラッキング装置からフェノールを回収して、フェノールを前記反応装置に戻しそしてタールを処分し、そして(j) 前記溶融晶出装置からビスフェノール回収装置において精製したビスフェノールを回収することを含む、ビスフェノール類の製造方法が提供される。

【0007】発明の詳細な記述

当業者が本発明を容易に実施できるように以下に図面を参照して本発明を説明する。図には、イオン交換樹脂

(IER) 触媒の存在下で、通常過剰な、フェノールの如きフェノール化合物が、アセトンのようなケトン化合物と反応されて粗製のビスフェノールを生成する反応装置(5)が示されている。かかる反応装置はバッチ式反応装置でも、連続式反応装置でも、あるいはこのタイプの反応を実施するのに当業者によって使用されているその他の反応装置でもよい。反応装置(5)はフェノール除去装置(10)に接続され、このフェノール除去装置(10)でフェノールがビスフェノールから分離されて約1%未満のフェノールを含有する粗製のビスフェノールが残される。フェノール除去装置(10)からの粗製ビスフェノールは溶融晶出装置(25)に供給され、一方除去されたフェノールおよび未反応のアセトン水の流れは脱水装置(15)に供給される。少量のフェノール、アセトンおよび副生物を含有する脱水装置(15)

6

からの廃水は次いで廃液精製装置(20)に送られる。脱水装置(15)の底部からのフェノールは反応装置(5)に再循環して戻される。廃液精製装置(20)から回収されたフェノールおよびアセトンは次いで反応装置(5)に再循環される。溶融晶出装置(25)からの精製されたビスフェノールはビスフェノール回収装置(40)に送られ、一方ビスフェノール、フェノール、タールおよび異性体類を含有する溶融晶出装置(25)からの再循環残留物は再循環回収装置(30)に送られる。再循環回収装置(30)で回収されたビスフェノールは溶融晶出装置(25)に戻され、再循環回収装置(30)からの残りの生成物である、フェノール、タールおよび異性体類はタール/異性体クラッキング装置(35)に流れる。タール/異性体クラッキング装置(35)から回収されたフェノールは反応装置(5)に戻され、タールは燃焼されるかまたは燃料価値として販売される。

【0008】例示の反応はIER触媒の静止床にフェノールおよびアセトンを通すことからなっている。この反応は、2つの方法の1つ、即ち一つはアセトンが本質的に完全に枯渇されるまで行う方法、いま一つはそして好ましくはアセトンを部分的に転化する方法(PAC)、のいずれかで行うことができる。米国特許第5,315,042号明細書に記載されたこのPAC法はBPAの初期生産量が増大されるような加速された流れ条件即ち増大した処理量で酸性触媒の存在下にフェノールとアセトンを接触させる工程を含む。これによりアセトンおよびBPAはアセトンが枯渇される前に流出液流から分離され、これによりBPAの滞留時間が減少されて不所望な副生物および色が減少される。「遊離の酸」は含まず、単に、3-メルカプトプロピオン酸、あるいはエチル、メチルまたはプロピルメルカプタンのような促進剤と共に、未反応アセトン、フェノール、ビスフェノールAおよびその副生物を含む、IER反応装置流出液が除去装置に供給されて、そこで反応により生成した水、残留するアセトンおよびフェノールを除去する。反応は2重量%未満より好ましくは0.2重量%未満の水含有量である実質的に無水の条件下でフェノールおよびアセトンを反応温度に加熱することにより開始される。反応物質は、重力による圧力でも満足のいくことは分かっているが、十分な流れを維持するために若干圧力をかけて、イオン交換樹脂の固定多孔質床に通される。

【0009】フェノール除去装置(10)におけるフェノールの除去は窒素脱離法によるかまたは蒸留により行うことができる。粗製のビスフェノール組成物が10重量%より多くフェノールを含まないのが好ましい。より好ましくは粗製のビスフェノール組成物の約7重量%未満がフェノールである。更により好ましくは粗製のビスフェノール組成物は約1%未満のフェノールを含む

【0010】フェノール除去装置(10)から得られた

(5)

特開平10-59888

7

粗製のビスフェノールは精製のために溶融晶出装置（25）へ供給される。本発明の方法は例えば米国特許第5,475,152号明細書に記載されているような流下薄膜型動的晶出装置における分別溶融結晶によって粗製のビスフェノールを精製することを含む。多段式分別溶融晶出装置においては、結晶性成分の純度は晶出、部分的融解（発汗）および完全融解の段階を介して連続する各段階で向上していく。この分別溶融結晶を行うのに好ましい装置はSwitzerlandのSulzer Brothers, Ltd.の子会社であるSulzer Canada, Inc.によって製造されている。この方法によれば、大いに純粋なビスフェノールを外的な溶剤やその他の物質によって汚染されることなく得ることができる。前記粗製のビスフェノールは、p, p'-ビスフェノールと共に、o, p'-ビスフェノール、クロマン、BPX類、ダイマー類、スピロビインダンおよびイソプロパニルフェノールなどのような副反応生成物を含みうる。この溶融晶出操作によれば約99.5%より良い、好ましくは99.8%より良いそして最も好ましくは99.9%より良い純度の精製されたビスフェノール生成物が得られる。

【0011】溶融晶出装置（25）から得られたビスフェノール、フェノール、タールおよび異性体類を含有する副生物は再循環回収装置（30）へ送られる。再循環回収装置（30）で回収されたビスフェノールは溶融晶出装置供給物へ戻され、一方フェノール、タールおよび異性体類はタール/異性体クラッキング装置（35）に流れる。

【0012】タール/異性体クラッキング装置（35）は反応装置/蒸留塔の組合せであり、水酸化ナトリウムのような苛性を使用してタール、異性体類およびその他の残留物を分解する。残留物は約4 mmHgの圧力で蒸留されて約270°Fの温度で軽質留分を除去し約372°F乃至約390°Fの温度で中間留分を除去する。タール/異性体クラッキング装置（35）は有利には大気圧下で約310°F乃至約510°Fの温度で操業される。タール/異性体クラッキング装置（35）から回収されたフェノールは反応装置（5）に戻され、一方このクラッキング装置からの残留物あるいはタールは燃焼されるかまたは燃料価値のため販売される。

【0013】溶融晶出装置（25）から得られた融解された精製ビスフェノールはビスフェノール回収装置（40）で回収される。このビスフェノールは融解物を冷たい回転ドラムの上で固化することにより「フレーク」として、またはブリル化作業により「ブリル」として、回収することができる。このプロセスのフェノール除去装置（10）から得られた未反応のフェノールは乾燥装置に送られ約126°F乃至約202°Fの温度でこの除去されたフェノールから水及びアセトンを抽出する。この抽出物は部分的アセトン転化反応からの未反応のアセ

8

トンおよび反応で生成した水、並びに共沸物の一部である若干のフェノールである。フェノールの主要部分は、除去されたアセトンおよび水/フェノール共沸物と共に、反応装置（5）に戻される。

【0014】水および未反応のアセトンは、痕跡量のフェノールと共に、次いで廃液精製装置（20）に送られ、この未反応のアセトンとフェノールは反応装置（5）に戻され、一方水は廃水装置へ移送される。好ましい方法においては、向流液/液抽出カラムでトルエンまたはメチルイソブチルケトンのような溶媒を使用して反応で生成された水からアセトンおよびフェノールを除去する。水は廃水処理プラントへ放出する前に溶媒除去ストリッパで処理して溶媒を除去する。フェノールおよびアセトンは溶媒から蒸留して分離し反応に戻される。

【0015】この方法はバルク促進剤触媒または結合促進剤触媒を利用し、不純物を再循環しあるいは再循環せずに、実施することができる。

実施例 1

20 バルク促進剤触媒を使用し不純物を再循環した本発明のプロセスを以下に記載する。

【0016】使用した反応装置は完全なアセトン転化技術または部分的なアセトン転化技術のいずれも可能で加重毎時空間速度（WHSV）は0.2-5.0である。反応装置供給流はフェノール74-84重量%、アセトン3.0-8.0重量%およびメルカプタン促進剤からなり、残部は再循環ビスフェノールAおよび再循環不純物からなっている。反応装置の流出液の温度は典型的には175°F-200°Fである。フェノールストリッピングは真空蒸留または不活性ガス脱離を使用して行った。代表的な蒸留塔は底部温度が275°F-325°Fであり圧力は大気圧以下の100-175 mmHgである。脱離は充填カラム内の生成物の供給物に対して窒素のような不活性ガスを向流に流して行い、フェノールは凝縮されて気体流から分離される。代表的な脱離装置は底部および不活性ガス温度が325°F-385°Fである。この蒸留/脱離装置から溶融晶出装置に供給される物質の組成は概略：p, p'-ビスフェノールA 70-85重量%および反応副生物15-30重量%である。この溶融晶出工程からの残留物は再循環回収装置に送られてビスフェノールAが回収され、次いで溶融晶出装置の供給物に戻される。再循環回収装置からの軽質および重質留分は一部は再循環され、そして一部は接触クラッキング装置にパージされてフェノールを生成する。回収されたフェノールは反応装置に戻される。最終製品の組成はp, p'-ビスフェノールA約99.9+重量%およびその他約0.1重量%である。

【0017】上記に開示したPAC反応プロセスを使用し不純物を再循環させたところ以下の結果が得られた。

表2

(6)

特開平10-59888

9

10

| 反応供給物 | | 反応流出液 | |
|------------------|-----------|------------------|----------|
| 成分 | 範囲 (%) | 成分 | 範囲 (%) |
| H ₂ O | 0.04-0.15 | H ₂ O | 0.95-1.5 |
| アセトン | 3-8 | アセトン | 0.5-1.5 |
| フェノール | 74-84 | フェノール | 58-65 |
| p, p' - BPA | 8-15 | p, p' - BPA | 24-32 |
| o, p' - BPA | 2.7-3.4 | o, p' - BPA | 3-4 |
| ダイマー | 0.4-0.55 | ダイマー | 0.5-0.8 |
| BPA I | 1-1.4 | BPA I | 1.3-1.8 |
| クロマン | 0.7-1.1 | クロマン | 0.85-1.2 |
| スピロ | 0 | スピロ | 0 |
| BPA II | 0.3-0.5 | BPA II | 0.3-0.5 |
| 未知物質 | 0.0-0.03 | 未知物質 | 0.0-0.03 |

上記に開示した完全なアセトン転化プロセスを使用し不純物を再循環させたところ以下の結果が得られた。

*

表3

| 反応供給物 | | 反応流出液 | |
|------------------|------------|------------------|---------|
| 成分 | 範囲 (%) | 成分 | 範囲 (%) |
| H ₂ O | 0.025-0.35 | H ₂ O | 1.3-1.8 |
| アセトン | 3-8 | アセトン | 0.1-0.3 |
| フェノール | 74-84 | フェノール | 62-68 |
| p, p' - BPA | 8-15 | p, p' - BPA | 21-27 |
| o, p' - BPA | 2-3 | o, p' - BPA | 2.0-3.2 |
| ダイマー | 3-4 | ダイマー | 3.0-4.2 |
| BPA I | 0.5-1 | BPA I | 0.5-1.5 |
| クロマン | 0.5-1 | クロマン | 0.5-1.5 |
| スピロ | 0.1-0.4 | スピロ | 0.1-0.7 |
| BPA II | 0.25-0.75 | BPA II | 0.3-0.9 |
| 未知物質 | 0.0-0.1 | 未知物質 | 0.0-0.2 |

実施例 II

PAC反応プロセスを使用し、結合促進剤触媒を使用し、そして不純物を再循環しあるいは再循環せずに行った本発明のプロセスを以下に記載する。

【0019】IER反応装置はスルホン酸基の2-35モル%をメルカプトエチルアミンで中和したIERを使用し、この装置は部分的なアセトン転化技術を利用し、WHSVは0.2-20.0である。反応装置供給流は純粋なフェノール、3.0-8.0重量%のアセトンおよび再循環不純物からなっている。反応装置の流出液の温度は典型的には150°F-200°Fである。フェノールストリッピングは真空蒸留または不活性ガス脱離を使用して行った。代表的な蒸留塔は底部温度が275°F-325°Fであり圧力は大気圧以下の100-175mmHgである。脱離は充填カラム内の生成物の供給物に対して窒素のような不活性ガスを向流に流し

て行い、フェノールは凝縮されて気体流から分離される。代表的な脱離装置は底部および不活性ガス温度が25°F-385°Fである。この蒸留/脱離装置から溶融晶出装置に供給される物質の組成は概略：p, p'-ビスフェノールA 80-96重量%および反応副生物4-20重量%である。この溶融晶出工程からの残留物は再循環回収装置に送られてビスフェノールAが回収され、次いで溶融晶出装置の供給物に戻される。再循環回収装置からの軽質および重質留分は一部は再循環され、そして一部は接触クラッキング装置にパージされてフェノールを生成する。回収されたフェノールは反応装置に戻される。最終製品の組成はp, p'-ビスフェノールA約99.9+重量%およびその他約0.1重量%である。

40

【0020】上記のプロセスを使用し、不純物を再循環させなかったところ以下の結果が得られた。

表4

| 反応供給物 | | 反応流出液 | |
|------------------|--------|------------------|--------|
| 成分 | 範囲 (%) | 成分 | 範囲 (%) |
| H ₂ O | 0 | H ₂ O | 0.5-1 |
| アセトン | 3-8 | アセトン | 0.1-3 |

(7)

特開平 10-59888

| 11 | | 12 | |
|------------|-------|------------|-----------|
| フェノール | 92-97 | フェノール | 83-87 |
| p, p' -BPA | 0 | p, p' -BPA | 11-30 |
| o, p' -BPA | 0 | o, p' -BPA | 0.3-0.8 |
| ダイマー | 0 | ダイマー | 0.03-0.07 |
| B P X I | 0 | B P X I | 0.1-0.7 |
| クロマン | 0 | クロマン | 0 |
| スピロ | 0 | スピロ | 0.0-0.03 |
| B P X II | 0 | B P X II | 0.0-0.06 |
| 未知物質 | 0 | 未知物質 | 0.04-0.1 |

上記のプロセスを使用し、不純物を再循環させたところ 10 * 【0021】
以下の結果が得られた。

表 5

| 反応供給物 | | 反応流出液 | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| 成分 | 範囲 (%) | 成分 | 範囲 (%) |
| H ₂ O | 0.25-0.35 | H ₂ O | 0.75-1.2 |
| アセトン | 3-8 | アセトン | 0.5-3 |
| フェノール | 74-84 | フェノール | 67-71 |
| p, p' -BPA | 8-15 | p, p' -BPA | 17-30 |
| o, p' -BPA | 2-3 | o, p' -BPA | 2-3 |
| ダイマー | 3-4 | ダイマー | 3-4 |
| B P X I | 0.5-1 | B P X I | 0.9-1.1 |
| クロマン | 0.5-1 | クロマン | 0.5-0.7 |
| スピロ | 0.1-0.4 | スピロ | 0.08-0.12 |
| B P X II | 0.25-0.75 | B P X II | 1-1.3 |
| 未知物質 | 0.0-0.1 | 未知物質 | 0.9-1.1 |

上記の表に示されるとおり、I E R 反応により H C I 反応とは全く異なる結果を与える。しかしながら、本発明の統合されたプロセスの最終製品は従来技術のプロセス※

※の最終製品と同じである。上記のプロセスを使用して以下の最終製品の結果が得られた。
【0022】

表 6

| 従来技術のプロセス | | 本発明のプロセス | |
|----------------|---------|----------------|---------|
| H C I 触媒による流出液 | | I E R 触媒による流出液 | |
| 成分 | 平均値 (%) | 成分 | 平均値 (%) |
| p, p' -BPA | 99.9040 | p, p' -BPA | 99.9091 |
| o, p' -BPA | 0.0610 | o, p' -BPA | 0.0350 |
| ダイマー | 0.0120 | ダイマー | 0.0081 |
| B P X I | 0.0030 | B P X I | 0.0061 |
| クロマン | 0.0040 | クロマン | 0.0003 |
| スピロ | 0.0000 | スピロ | 0.0000 |
| B P X II | 0.0010 | B P X II | 0.0114 |
| 未知物質 | 0.0150 | 未知物質 | 0.0300 |

前記 I E R 反応プロセスが、H C I プロセスに使用される有害な化学薬品を使用することなく、少ないエネルギーの消費でかつ統合されたビスフェノール反応プロセスを簡略化しながら、このような高純度のビスフェノールを生成したことは予想外であった。B P A 100 ポンドあたり 33% H C I 6 ポンドの塩素の放出は排除された。加えて、本発明の方法で使用される装置は無期限に持続するのに対して、H C I プロセス装置の寿命は限界がある。ここに、本発明によって驚くべきことに、今まで知られている何れのビスフェノールプロセスよりもよ

り効率的で、信頼性が高くそして環境的に安全なビスフェノール製造プロセスが提供されることが証明されたのである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のビスフェノール類の製造方法の実施の態様を示すブロック図である。

【符号の説明】

5 : 反応装置
10 : フェノール除去装置
15 : 脱水装置

(8)

13

20: 廢液精製裝置
25: 溶融品出裝置
30: 再循環回收裝置

特開平 10-59888

14

35: タール/異性体クラッキング装置
40: ビスフェノール回収装置

【图 1】

